

## **О ПРИМЕНЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ ГУМАТОВ ПРИ ВНУТРИКОТЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ ВОДЫ**

*ГЕБЛЕР И. В.*

### **I.**

Как известно, при отсутствии предварительного водоумягчения, осуществляемого на специальных стационарных установках, средством для предупреждения образования накипи в котлах являются антинакипины, при правильной дозировке которых и регулярных продувках достигаются хорошие результаты в смысле предупреждения порчи котлов и увеличения межпромывочного пробега паровозов.

Сущность действия антинакипина заключается в том, что при реагировании его с накипеобразователями в котлах вместо твердой и плотной накипи образуются рыхлые осадки (шлам, ил), более или менее легко удаляемые при продувках котла.

В качестве ангинакипинов на наших железных дорогах применяются тринатрийфосфат, едкий натр (каустик, каустическая сода) и дубовый экстракт.

Тринатрийфосфат реагирует с накипеобразующими солями, причем получают фосфорно-кислые соли соответствующих катионов, выпадающих в осадок в виде шлама.

Едкий натр прибавляется для создания щелочного режима в котловой воде, что способствует правильному действию фосфата натрия и дубового экстракта, а также препятствует отложению гипсовой и кремневой накипи; кроме того, щелочь предохраняет стенки котла от разъедания под влиянием коррозирующих агентов, каковыми являются углекислота и, в некоторых случаях, соляная кислота, могущая быть при нахождении в воде, главным образом, хлористого магния.

Действие дубового экстракта заключается в следующем. В состав его входят так называемые дубильные кислоты; эти вещества представляют собой ароматического строения высокомолекулярные фенол-карбоновые кислоты, известные также под названием таннидов. С едким натром в котле они образуют натровые соли, или таннаты натрия. Щелочные таннаты в водном растворе, будучи легко окисляющимися, обладают способностью поглощать кислород, который всегда присутствует (в растворенном состоянии) в питательной воде и, попадая в котел, производит коррозию его стенок. Таким образом, дубовый экстракт является прежде всего антикоррозирующим средством по отношению к кислороду, на который не распространяется действие одного едкого натра.

Щелочные таннаты, кроме того, обладают свойством сообщать так называемую лиофильность концентрированным водным суспензиям минеральных веществ вследствие того, что эти коллоиды обладают пептизирующим действием по отношению к осадкам, обволакивая частицы осадка коллоидной пленкой, препятствующей укрупнению этих частиц путем слияния в более крупные агрегаты, а также и росту кристаллов.

Благодаря этому вместо грубых шламов получают тонкие текучие илы, подвижность и текучесть которых приближаются к подвижности и текучести коллоидного раствора. Это обстоятельство имеет большое значение в режиме паровозного котла при обработке воды вышеуказанными минеральными антинакипинами; образующиеся осадки, под влиянием таннидов дубового экстракта, превращаются в более тонкие и подвижные илы, которые легче и полнее удаляются при продувках.

Вместе с тем большая дисперсность образующихся осадков в процессе их возникновения приводит, в силу большой поверхности, к более интенсивному и полному отложению накипеобразователей в состоянии взвеси, но не на стенках котла.

Щелочная реакция котловой воды и наличие в ней минерального осадка обуславливают беспокойное кипение, бурное вскипание, вспенивание и броски воды в паровое пространство котла; этому способствует большая щелочность, обилие и грубодисперсность осадка. При одной и той же щелочности и одинаковом весовом количестве осадка, указанное явление зависит только от лиофильности иловой суспензии, и чем последняя больше, тем вспенивание меньше.

Это происходит потому, что парообразование и выделение элементов пара будет отнесено к большей поверхности при одновременном усилении конвекции за счет присутствия в жидкости тонко диспергированных частиц.

Отсюда понятна роль дубового экстракта, как агента, уменьшающего вспенивание, о чем всегда говорится в соответствующей практической литературе.

Свойствами, аналогичными таннидам дубового экстракта, обладают кислоты, извлекаемые в виде щелочных солей из торфа и из бурых гумусовых углей. По своей химической конституции они также представляют собой высокомолекулярные фенол-карбоновые кислоты, щелочные соли которых, гуматы, хорошо растворимы в воде, причем свойства и действие таких растворов во многом сходно со свойствами растворов щелочных таннатов. Так, растворы гуматов обладают способностью поглощать кислород и обладают таким же пептизирующим действием по отношению к суспензиям, как и растворы таннатов (дубовый экстракт).

В связи с этим представляется вполне возможным заменить (в качестве одного из антинакипинов) раствор дубового экстракта раствором щелочного гумата, получаемого обработкой раствором едкого натра торфа или бурого угля.

Целесообразность такой замены диктуется, прежде всего, экономическими соображениями. Дубовый экстракт, добываемый из древесины дуба, представляет собой дорогой продукт. Эквивалентное по своему действию количество гуминовой кислоты должно стоить дешевле примерно в десять раз. Подходящим для этого материалом могут быть гумусовые бурые угли, содержащие большое количество гуминовых кислот.

Особых дополнительных расходов при получении раствора гумата из бурого угля в паровозном депо не должно быть, так как для этого может быть использована та же обстановка, что и для растворения дубового экстракта.

Однако, целесообразность замены дубового экстракта не ограничивается одними экономическими соображениями. Дубовый экстракт представляет собой продукт не только дорогой, но и дефицитный, и является совершенно необходимым для дубления тяжелых кож (подошва, полувал). Отсюда замена дубового экстракта как антинакипина является еще более актуальной.

## II.

Для получения гуминовой кислоты был взят бурый уголь Ярского месторождения (в 40 км от г. Томска). Уголь этот относится к гумусовым углям третичного возраста. Он характеризуется следующим составом:

C: 61.6 — 65.5%; H: 6.8%; O: 26.6 — 29.9%;

N: 0.9 — 1.0%; S<sub>св</sub>: 0.56; — 0.58%; W: 59.7 — 61.2%

Пластовая влажность очень значительна и достигает 55—57%. Зольность очень изменчива; для исследованных проб она колеблется в пределах 13—30% (на сухое вещество).

При экстрагировании угля разбавленным раствором едкого натра извлекаются кислоты, содержащиеся в угле. Осажденный минеральной кислотой промытый и высушенный продукт представляет слабо блестящие куски с плотным изломом темнобурого цвета, в воде практически не растворимый.

Продукт содержит гуминовую кислоту, а также смоляные и восковые кислоты, которые могут быть извлечены спирто-бензолом. Найденный этим путем состав продукта таков (на безводную и беззольную массу):

Гуминовая кислота . . . . .	81.52%
Смоляно-восковые кислоты . . . . .	17.48%

Этот кругло 80-процентный по содержанию гуминовой кислоты продукт в дальнейшем называется „условной гуминовой кислотой“.

Выход этой кислоты, при извлечении раствором едкого натра по отношению к сухому углю зависит от количества минеральных веществ в угле и колеблется в пределах 30—35%.

Кислотный эквивалент условной гуминовой кислоты составил 30.04 г NaOH на 100 г безводной и беззольной кислоты.

Для дубового экстракта найдено:

Влажность . . . . .	11.25%
Зола . . . . .	2.87%

Кислотный эквивалент на безводное и беззольное вещество 6.11 г NaOH на 100 г.

Сравнивая в отношении кислотности оба продукта, находим, что кислотность гуминовой кислоты превышает таковую дубового экстракта в 4.9 раза. Это означает, что гуминовая кислота осаждает в соответственно большем количестве ионы Ca и Mg в виде совершенно не растворимых в воде кальциевых и магниевых гуматов при взаимодействии растворимого в воде натриевого гумата и какой-либо соли кальция или магния.

Гуматы кальция и магния отлагаются в виде очень рыхлых хлопьевидных осадков и в дальнейшем образуют легкоподвижные шламы.

То, что гуминовая кислота способна осаждать большее количество ионов Ca и Mg (т. е. накипеобразователей), по сравнению с дубовым экстрактом при одинаковых условиях, является благоприятным, так как при употреблении этих веществ в качестве антинакипинов при одинаковой их дозировке большее количество накипеобразователей будет переведено в шлам в случае гуминовой кислоты или для достижения одинакового эффекта в указанном смысле прибавка гуминовой кислоты может быть меньше.

Для получения соответствующих данных опыты в лаборатории производились в следующих условиях. Один литр воды с прибавкой антина-

кипилов кипятился в стакане, причем упаривание доводилось до 0.25 л. Всякий раз опыт производился в двух одинаковых стаканах, причем в один стакан прибавлялся раствор дубового экстракта, а в другой—раствор гумата натрия в одинаковых количествах, для чего растворы их заготавливались с концентрацией 1 г в литре, считая на безводное и беззольное вещество для обоих веществ.

После кипячения, с уменьшением объема в четыре раза, стаканы помещались в автоклав и выдерживались в нем при давлении около 8 атмосфер в течение одного часа, чтобы установить состав остаточной воды при соответствующей температуре, т. е. около 170°. Эта остаточная вода принималась за котловую воду и в ней определялась общая жесткость. Кроме того, определялось количество накипи, отложившейся на дне и стенках стакана, путем взвешивания.

Разумеется, указанные условия проведения опытов сильно отличаются от того, что имеет место в паровозных котлах, но создать условия в лаборатории, близкие к паровым котлам, очень трудно, при обстановке же, имевшейся в нашем распоряжении, было невозможно.

Тем не менее опыты, проводимые в строго одинаковых условиях для сравнения антинакипинного действия дубового экстракта и гуминовой кислоты, дают сравнимые цифры, вполне достаточные для предварительного заключения.

Для опытов была взята вода из р. Ушайки следующего состава.

Плотный остаток . . . . .	364	мг/л
„ „ после прокаливании . . . . .	354.7	мл/г
Потеря при прокаливании . . . . .	9.3	„
SiO <sub>2</sub> . . . . .	14.7	„
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	3.3	„
CaO . . . . .	152.7	„
MgO . . . . .	11.5	„
Cl . . . . .	3.0	„
SO <sub>3</sub> . . . . .	3.9	„
CO <sub>2</sub> (бикарб.) . . . . .	305.3	„
Общая жесткость . . . . .	16.9°	
Устранимая жесткость . . . . .	15.6°	
Постоянная „ . . . . .	1.3°	
Общая щелочность (в немецких градусах) . . . . .	19.5°	

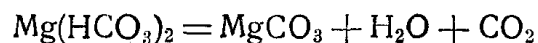
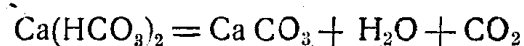
Следовательно, вода с избыточной щелочностью и прибавление каустика излишне.

Результаты опытов приведены в нижеследующей таблице:

№№ опытов	Дозировка мг/л				Общая жесткость остаточной воды	Накипь мг/л
	Едкий натр	Фосфат	Дубовый экстракт	Гумат		
1	0	0	0	0	0.5—0.6°	278
2	0	5	0	0		254
3	0	0	0	5		102
4 { а.	0	5	5	—		140
6.	0	5	0	5		76
5 { а.	0	0	10	0		234
6.	0	0	0	10		72

Общая жесткость в остаточной воде зависит от температуры и степени сокращения первоначального объема воды. В указанных условиях для всех опытов общая жесткость остаточной воды была 0.5—0.6°.

Очень характерным является количество накипи на дне и стенках стакана. В данном случае образуется накипь, состоящая главным образом из углекислого кальция, отчасти из углекислого магния по реакции:

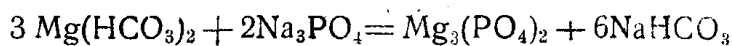
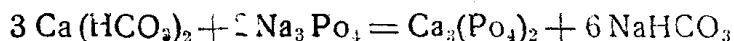


Без прибавки антинакипинов количество накипи наибольшее и составляет 278 мг/л (опыт 1).

Прибавка одного фосфата в количестве 5 г/л (опыт 2) незначительно снижает количество карбонатной накипи, которой получилось 254 мг/л.

Переведение накипеобразователей в шлам главным образом основано не на образовании рыхлых осадков фосфорнокислого кальция и магния (а также таннатов или гуматов кальция и магния при введении в воду дубового экстракта или гумата натрия) ввиду недостаточного их количества при обычных дозировках, а на отложении той же карбонатной накипи на общей поверхности упомянутых рыхлых осадков, вместо отложения ее на гораздо меньшей поверхности стенок и дна сосуда. Чем больше дисперсность осадков и, следовательно, чем больше суммарная поверхность их зерен, тем большее количество карбонатной накипи перейдет в шлам и тем меньше отложится ее на стенках сосуда.

В случае введения в воду одного фосфата (опыт 2) его потребовалось бы для полного перевода в фосфорнокислые соли 152.7 мг СаО и 11.5 мг MgO (см. выше анализ взятой воды)—329.5 мг на литр, как это следует из стехиометрических соотношений по реакциям:



При введении 5 мг/л фосфата может быть осаждено в виде фосфорнокислых солей только 2.56 мг окиси кальция или 1.85 мг окиси магния, т. е. совершенно ничтожное количество по отношению к содержанию их в воде.

Осадок фосфорнокислых кальция и магния, будучи кристаллическим сам по себе, не обладает достаточной дисперсностью, к тому же зерна этого осадка при кипячении укрупняются, образуя большей величины кристаллические агрегаты,—в результате получается недостаточно развитая поверхность и отложение в значительном количестве на стенках сосуда карбонатной накипи.

При введении в воду гумата натрия в том же количестве 5 мг/л (опыт 3) количество карбонатной накипи на дне и стенках стакана оказалось 102 мг/л, т. е. по сравнению с фосфатом меньше почти в 2.5 раза при прочих совершенно одинаковых условиях. Это обстоятельство является весьма благоприятным и объясняется тем, что гумат натрия, как указывалось выше, образует с солями кальция и магния (в данном случае с бикарбонатами их) аморфные, весьма рыхлые осадки, дисперсность которых по сравнению с фосфорнокислыми солями кальция и магния оказывается гораздо большей.

Увеличение дозировки гумата до 10 мг/л уменьшило количество накипи до 72 мг/л (опыт 5б).

Что касается дубового экстракта, то мы видим, что даже при 10 мг его на литр (без фосфата) количество карбонатной накипи составляет 234 мг/л (опыт 5а), т. е. кругло в три раза больше, чем это имеет место для 10 мг/л гумата. Это обстоятельство обусловливается значительно большей кислотностью гуминовой кислоты, вследствие чего на

единицу гумата получается значительно больше осадка гуматов кальция и магния, нежели соответствующих таннатов при дубовом экстракте.

При употреблении дубового экстракта или гумата с одновременной прибавкой фосфата по 5 мг/л каждого из указанных веществ (опыт 4 а. и б), количество карбонатной накипи на дне и стенках стакана при дубовом экстракте 140 мг/л и при гумате 76 мг/л, т. е. в последнем случае, меньше в 1.8 раза. Это объясняется, во-первых, опять-таки большей кислотностью гуминовой кислоты и, во-вторых, очевидно, большим пептизирующим действием гумата на осадки фосфорнокислых солей кальция и магния, что дает преимущество гумату перед дубовым экстрактом.

Следует отметить еще, что при описанных опытах в отношении пенистости воды во время кипения с прибавкой дубового экстракта или гумата различия между ними не наблюдалось.

Дубовый экстракт в щелочном растворе способен связывать растворимый в воде кислород, окисляясь при этом, в связи с чем в паровом котле обладает антикоррозирующим действием.

Известно, что гуминовые кислоты и гуматы также обладают способностью к окислению, и можно ожидать, что в указанном отношении действие их будет аналогично действию дубового экстракта.

### **Заключение**

Подводя итоги в отношении результатов проведенных опытов, приходим к следующим выводам.

1. Применение гуминовой кислоты, получаемой из бурых гумусовых углей, в виде ее натровой соли, в качестве антинакипина вместо дубового экстракта, на основании лабораторных опытов следует считать вполне возможным и теоретически обоснованным.

2. Указанное применение натриевого гумата должно привести к значительной экономии вследствие замены им дубового экстракта, стоимость которого гораздо выше.

При этом дубовый экстракт, не будучи расходуем для внутрикотловой обработки воды, сохраняется в соответствующем количестве как необходимый продукт для кожевенной промышленности.

3. На основании лабораторных опытов можно заключить, что применение гумата взамен дубового экстракта не только выгодно экономически, но и целесообразно в силу большей способности его уменьшать количество карбонатной накипи по сравнению с дубовым экстрактом при прочих равных условиях.

4. Не исключается возможность применения в некоторых случаях одного гумата для переведения накипеобразователей в шлам.

---